

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-264676

⑮ Int.Cl.⁴

C 09 D 3/72

識別記号

PHQ

庁内整理番号

7224-4J

⑯ 公開 昭和63年(1988)11月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑰ 発明の名称 無溶剤二液型ウレタン塗料組成物で被覆したセメント管

⑱ 特 願 昭62-98030

⑲ 出 願 昭62(1987)4月21日

⑳ 発 明 者 喜 多 川 真 好 大阪府大阪市西区北堀江1丁目12番19号 株式会社栗本鐵工所内

㉑ 発 明 者 松 永 準 二 大阪府大阪市西区北堀江1丁目12番19号 株式会社栗本鐵工所内

㉒ 発 明 者 小 越 昇 千葉県君津郡袖ヶ浦町長浦駅前4-16-15

㉓ 出 願 人 株式会社 栗本鐵工所 大阪府大阪市西区北堀江1丁目12番19号

㉔ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号

㉕ 出 願 人 大日本塗料株式会社 大阪府大阪市此花区西九条6丁目1番124号

㉖ 代 理 人 弁理士 青野 順三
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

無溶剤二液型ウレタン塗料組成物で被覆したセメント管

2. 特許請求の範囲

(A) (a) ひまし油50～95重量%、(b) 2価アルコール1～30重量%、(c) 3価以上の多価アルコール3～30重量%で、各成分の総和が100重量%となるように反応させて得られるポリオール100重量部に対し、さらに、(d) ε-カプロラクトン3～30重量部反応させて得られる数平均分子量1000以下、水酸基価150～350のポリオールと、

(B) ポリイソシアネートを必須成分とし、イソシアネート基とポリオールの水酸基との当量比(NCO/OH)が(0.6～1.6)/1.0である無溶剤二液型ウレタン塗料組成物で被覆したセメント管。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、耐衝撃性、耐薬品性、耐塩水性および耐食性を目的とした無溶剤二液型ウレタン塗料組成物で被覆したセメント管に関する。

[従来の技術]

上下水道管、工業用水管に使用されているセメント管の内面については防食が施されていないのが一般的である。近年特に下水道管に使用されている自然流下系のセメント管は硫化水素に原因する酸による腐食が問題となってきた。対策としてコールタール、アスファルト、タールエポキシ樹脂塗料、タールウレタン樹脂塗料等の防食塗料で被覆する事が考えられる。しかしながら、これらの被覆材の多くは有機溶剤を含み、引火爆発の危険性を有し、かつ有機溶剤は乾燥過程で大気中に飛散するため大気汚染の発生源となる。

さらにコールタール系物質は、特化則の第二類管理物質に規定され、また有機溶剤類は労働安全衛生法の有機溶剤中毒予防規則に定められており、その取り扱いはいずれも安全衛生上問題がある。

しかも、前記塗料は一般に乾燥が遅く、ハンド

リングに時間がかかるという欠点がある。

これらの欠点を改良したものとして近年、無溶剤二液型ウレタン樹脂塗料が開発されてきた。最も単純なウレタン樹脂組成物はヒマシ油とポリイソシアネートの二成分系であるが、この場合は、その硬化塗膜の硬度は低く、また耐食性も劣り実用的でない。この欠点を補い前記した従来公知の塗料と同等程度の物性、耐食性を有し、しかもスプレー塗装可能なウレタン樹脂塗料として、ヒマシ油にポリエーテルポリオールを併用する系が開発され実用化されている(特開昭 59-197466, 60-13855, 60-32857, 60-47074, 61-26675 号公報)。

[発明が解決しようとする問題点]

ところで、ポリエーテルポリオールを含有するウレタン樹脂塗料は、ポリエーテルポリオールの吸湿性が大きい一般に厚塗り時に発泡しやすく、また、その硬化塗膜は水に浸漬した場合吸水しやすく、セメント素地との付着劣化や腐食を起しやすく満足すべき性能を有しない。一方、ポリエーテルの代わりにポリブタジエンジオールを使用

することも提案されているが(特開昭 59-197467 ~ 9 号公報)ポリブタジエンジオールは二官能性であるため、得られる塗膜の架橋密度が低く、水により膨潤しやすく、また樹脂粘度が高く、スプレー塗装し難いという欠点を有する。

本発明は、前記問題点を解決するために耐衝撃性、耐薬品性、耐水性および耐食性が従来公知の塗料と同等以上で、かつ塗装時、発泡し難い無溶剤二液型ウレタン塗料組成物で被覆したセメント管の提供を目的とするものである。

[問題点を解決するための手段]

本発明は、(A) (a) ひまし油50~95重量%、(b) 2価アルコール1~30重量%、(c) 3価以上の多価アルコール3~30重量%で、各成分の総和が100重量%となるように反応させて得られるポリオール100重量部に対し、さらに、(d) ϵ -カプロラクトン3~30重量部反応させて得られる数平均分子量1000以下、水酸基価150~350のポリオールと、

(B) ポリイソシアネートを必須成分とし、イソ

シアネート基とポリオールの水酸基との当量比(NCO/OH)が(0.6 ~ 1.6) / 1.0 である無溶剤二液型ウレタン塗料組成物で被覆したセメント管と要約され、それによれば前記のような安全衛生上の問題がなく、かつ発泡のない強力な防食被覆を施したセメント管を提供することができる。

本発明で使用する(A)ポリオールの構成成分である(b)成分の2価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、オクタンジオール、1,2-ヒドロキシステアリアルアルコール、水添ビスフェノールA、シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。(c)成分の3価以上の多価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジペンタエリスリトール、ソルビトール等が例示される。

また、ジメチロールプロピオン酸や乳酸のようなオキシカルボン酸も適宜使用することは可能である。

本発明を構成する(B)成分であるポリイソシアネートは、(A)成分のポリオールの硬化剤であり、脂肪族系、脂環式系、芳香族系の各ポリイソシアネートまたはそれらの混合物が使用できる。脂肪族系は一般にヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、脂環式系はイソホロンジイソシアネート(IPDI)、芳香族系はトリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、ポリフェニルメタンポリイソシアネート(クルードMDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)あるいはこれらのビュレットまたはイソシアヌレート構造を有する三量体化合物、これらのポリイソシアネートとポリオールの付加反応化合物等が代表的なものであるが、価格、塗装作業性、硬化塗膜の物性の点で、クルードMDIやTDI等の芳香族系のポリイソシアネートが好ましい。

本発明の(A)成分であるポリオールは、成分(a), (b), (c)を200~250℃で必要に応じて塩基性触媒を用いてエステル交換させた後、約200℃で(d)成分を開環付加反応させて得られる。

(a)成分のひまし油は、(a), (b), (c)各成分の総和の50~95重量%、好ましくは70~90重量%であり、50重量%未満では塗料粘度が上がり塗膜の平滑性が失われる。一方、95重量%を越えるとひまし油単独の性質に近づき、塗膜硬度は低く耐食性に劣る。

(b)成分の2価アルコールは、1~30重量%、好ましくは2~10重量%であり、1重量%未満では塗膜の耐衝撃性に劣り、30重量%を越えると塗膜の硬度が極端に低下する。

(c)成分の3価以上のアルコールは、3~30重量%、好ましくは3~15重量%であり、3重量%未満では塗膜の架橋密度が減少し、塗膜は硬度が低下し水浸漬により膨潤しやすく、また30重量%を越えると塗膜は脆くなり、耐衝撃性、付着

性が著しく低下する。

(d)成分のε-カプロラク톤は、(a), (b), (c)からなるポリオール100重量部に対して、3~30重量部の割合で使用され、樹脂の相溶性と可撓性を付与するが3重量部以下では効果が少なく、30重量部を越えると塗膜硬度の低下をきたす。

また、ポリオールの数平均分子量は1000以下、水酸基価150~350が適当である。なお数平均分子量が1000を越すと塗料化の際の及び塗装作業時の作業性が悪くなり、また水酸基価が150未満では架橋密度が低くなるため塗膜硬度が低下し耐食性が悪くなる。逆に350を越えると衝撃性、屈曲性等の物性が低下する。

(B)成分のポリイソシアネートは(A)成分であるポリオールの水酸基とポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比(NCO/OH)が(0.6~1.6)/1.0になる量だけ使用されるが、当量比が0.6未満では硬化不十分となり、1.6を越えると物性の低下が著しく、いずれも耐食性に悪影響を及ぼす。

該ウレタン塗料組成物の構成部分の他に必要に応じて、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート等の有機金属化合物や各種アミン類を反応触媒として添加したり、酸化チタン、弁柄、黄鉛、亜鉛華、カーボンブラック、フタロシアンブルー等の有機または無機系の着色顔料、鉛丹、鉛酸カルシウム、クロム酸亜鉛、塩基性クロム酸鉛、モリブデン酸亜鉛、縮合燐酸亜鉛等の防錆顔料、シリカ、バライト、炭酸カルシウム、クレー、タルク、マイカ等の体質顔料を配合したり、さらに助剤として各種の平滑剤、吸湿剤、シランあるいはチタン系カップリング剤等の使用も可能である。

セメント管への塗装方法は表面をグラインダーまたはワイヤブラッシャー等で処理した後、管を回転させながら本発明の無溶剤二液型ウレタン塗料を塗装するがこの時プライマーを使用してもさしつかえない。

本発明の無溶剤二液型ウレタン塗料は常温または30~90℃に加温してスプレーまたは遠心投

射による塗装方法が取られているが、特に二頭ガンエアレススプレー塗装が好ましい。塗装作業性や塗膜の損傷防止を有利にするためにはセメント管を30~90℃に加熱して塗装するのが望ましい。膜厚は内面で1mm位を目標にするが膜厚はいくらでも調整が可能である。

[効果]

本発明によれば0.1~数mmの厚膜で、耐衝撃性、耐薬品性、耐水性および耐食性に優れたウレタン塗料で被覆されたセメント管を得ることが出来る。

[実施例]

以下、本発明を実施例により説明する。

I. ウレタン樹脂組成の実施例

(実施例1)

(A) ポリオールの製造

ひまし油88重量部、ペンタエリスリトール9重量部、1,4-ブタンジオール3重量部を水酸化リチウム0.02重量部の存在下、250℃で1時間エステル交換反応させた後、ε-カプロラク톤8重量部を200℃で3時間反応させ、水酸基

価298, 粘度11, 1ポイズ(25℃)のポリオールを得た。

(実施例2~9)

実施例1と同様な方法で、ひまし油と多価アルコールをエステル交換し、さらにε-カプロラク톤を付加させ、一連のポリオールを得た。

各ポリオールの成分と特性値を表1に示す。

(比較例10~16)

実施例1と同様な方法で、ひまし油と多価アルコールをエステル交換し、さらにε-カプロラク톤を付加させ、比較例としてのポリオールを得た。但し、比較例15のみは、ひまし油と1,4-ブタンジオール、ペンタエリスリトールとのエステル交換のみでε-カプロラク톤の付加は行っていない。

各ポリオールの成分と特性値を表1に示す。

II. セメント管への被覆実施例

(実施例17)

呼び口径250φ, 長さ2400mmのセメント管の内面をワイヤーブラッシャーで研磨し表面の

管の内面を砥石研磨した後、更にワイヤーブラッシャー研磨を行って表面を滑らかにし、均熱炉中で35℃まで加温し、実施例1に示した組成のウレタン樹脂塗料を管を170rpmで回転させながら日本グレイ製ハイドラキャットにてホットエアレススプレー塗装により約1mmの厚みに塗装したところ、塗装後約5分でハンドリング可能な硬化を示し、塗面は鏡状の滑らかさをもつウレタン樹脂塗料被覆セメント管が得られた。

(実施例19)

呼び口径800φ, 長さ2000mmのセメント管の内面をワイヤーブラッシャーで研磨し表面のレイタンスを除いた後、ポリアミド樹脂を硬化剤としたエポキシクリアーを塗布し均熱炉中で40℃まで加温し、実施例18と同様に管を回転させながら実施例1に示した組成のウレタン樹脂塗料をホットエアレススプレー塗装を行ったところ、約3分でハンドリング可能な硬化を示し、塗面は鏡状の滑らかさをもつウレタン樹脂塗料被覆セメント管が得られた。

レイタンスを除いた後、ポリアミド樹脂を硬化剤としたエポキシ樹脂クリアーを塗布し均熱炉中で50℃まで加温を行ない、実施例1に示した組成のウレタン樹脂塗料を管を600rpmで回転させながら日本グレイ製ハイドラキャットにてホットエアレス遠心投射法により約1mmの厚みに塗装したところ、塗装後約2分でハンドリング可能な硬化を示し、塗面は鏡状の滑らかさをもつウレタン樹脂塗料被覆セメント管が得られた。

この被覆セメント管を1週間室温にて放置した後200×200mmの大きさに切り出し、塗装していない部分をタールエポキシ塗料で塗装しタールエポキシ塗料が硬化してから5重量%の硫酸液に6ヶ月浸漬したが、該ウレタン樹脂塗料塗装部はフクレ、ワレ、キレツ等の発生がなく充分にセメント管を保護していることが証明された。同時に試験した未塗装管の場合は3日間で表面の崩壊が見られた。

(実施例18)

呼び口径800φ, 長さ2000mmのセメント

表 1

			実 施 例									比 較 例							
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
ポリオール樹脂	組成	ひまし油	8.8	8.9	8.8	8.8	9.0	9.0	8.0	8.7	6.0	4.4	8.7	5.4	8.4	5.5	8.8	8.7	
		1,4-ビス(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン	3	2	—	—	—	7	8	2	—	—	—	—	—	1.6	—	3	—
		1,6-ビス(2-ヒドロキシエチル)ベンゼン	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	2.8	—	4.2	—	4	—	4
		水素付置換ポリブタジエン	—	—	—	3	—	—	—	—	2.0	2.0	2.8	—	—	—	—	—	—
主 剤	性状	数平均分子量	560	560	570	570	590	540	500	570	440	440	650	380	410	690	520	720	
		水酸基価	298	300	297	296	268	266	324	260	332	332	332	289	328	305	295	320	233
		粘度(40℃)	11.1	11.3	11.9	11.0	10.3	7.7	12.2	8.9	25.0	30以上	15.6	6.4	6.4	6.3	30以上	11.4	8.8
		ポリオール樹脂 硬化剤 硬化促進剤 硬化抑制剤 硬化防止剤 硬化防止剤 硬化防止剤 硬化防止剤 硬化防止剤	36.8 30.0 30.0 30.0 30.0 30.0 30.0 30.0 30.0	40.1 — — — — — — — —	36.8 — — — — — — — —	31.7 — — — — — — — —	38.5 — — — — — — — —	33.4 — — — — — — — —	35.5 — — — — — — — —	33.8 — — — — — — — —	35.2 — — — — — — — —	35.2 — — — — — — — —	32.1 — — — — — — — —	35.4 — — — — — — — —	36.5 — — — — — — — —	37.0 — — — — — — — —	35.8 — — — — — — — —	35.5 — — — — — — — —	— — — — — — — —
硬化剤	配合	注1	26.3	23.1	26.3	31.5	24.7	29.7	27.6	29.3	28.0	28.0	31.0	27.8	26.7	26.1	27.4	27.7	
		注2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		注3	77.5/22.5	80.3/19.7	77.5/22.5	73/27	79/21	74.6/25.4	76.4/23.6	74.9/25.1	76/24	76/24	73.5/26.5	76/24	77/23	77.1/22.3	76.5/23.5	76/24	76/24
		注4	2.5/1	3.1/1	2.5/1	1.8/1	2.8/1	1.6/1	2.3/1	2.1/1	1.0/1	2.3/1	2.3/1	1.9/1	2.3/1	2.5/1	2.6/1	2.4/1	2.3/1
硬化物性	物 性	NCO/OH比	1.0	0.8	1.0	1.0	1.0	1.4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
		硬化率	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
		注5	76	71	74	70	72	78	68	75	76	76	80	76	50	65	60	80	52
		注6	3回	5回	3回	5回	4回	2回	7回	3回	3回	3回	1回	1回	10回以上	7回	10回以上	1回	10回以上
硬化物性	物 性	注7	38mm<	38mm<	38mm<	38mm<	38mm<	38mm<	38mm<	38mm<	38mm<	38mm<	38mm<	38mm<	38mm<	38mm<	38mm<	38mm<	
		注8	0mm	0~1mm	0mm	0mm	0mm	0mm	0~1mm	0mm	0mm	0mm	0~2mm	0	8mm	10mm	10mm	10mm	20~30mm
		注9	1.08	1.03	1.06	1.27	1.15	0.80	1.23	0.98	1.25	1.30	2.05	2.05	2.23	1.95	0.96	2.30	2.30
		注10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

表1にポリオール樹脂組成、塗料配合および性能試験の結果を纏めた。樹脂組成、塗料配合の各配合量は重量部で表示した。

塗料化に際し、主剤成分は該ポリオール樹脂に各顔料を配合し3本ロールミルにてJIS K 5400 6.2B で判定して25~30 μ になる迄分散した。

また、性能試験に供する試験板は旭大隅可変型2液ホットエアレス塗装機にて厚みが0.7~1.0 mmになるようにエアレス塗装した後7日間室内にて乾燥硬化させたものを使用した。

注1. 合成ゼオライトは東洋曹達製ゼオラムA4を使用した。

本剤はその機能上主剤成分の顔料分散が終了した時点で加えた。

注2. トリエチレンジアミンは反応促進の触媒として使用するもので、その量は主剤、硬化剤の混合物の流動時間が2~3分になる様に定めた。

注7. 屈曲試験は1.6 \times 100 \times 300 mmのサンドブラスト板に塗装したものをJIS G 3492の屈曲試験に基づいて塗膜面にワレを生じる迄の押し出し距離を試験した。

注8. 塩水噴霧試験は1.6 \times 70 \times 150 mmのサンドブラスト板に塗装し素地に達する傷を入れたのちJIS K 5400 7.8により3000 Hrs試験した後、傷部にNTカッターを入れ傷部から剥がれなくなる迄の距離を試験した。

注9. 吸水率の試験は注5ゴム硬度試験と同要領で作成した50 \times 50 mm試験片を水道水に浸漬して浸漬後の重量増しを次式によって産出し吸水率(%)として表示した。

$$(W_0 - W / W) \times 100$$

W = 浸漬前の重量

W₀ = 浸漬後の重量

注3. クルードMDIとしては三菱化成(株)のPAPI-135(NCO%31.3)を使用した。

注4. 変成MDIとしては日本ポリウレタン(株)のコロネート2061(NCO22%)を使用した。

注5. ゴム硬度試験はポリエチレンシート上に4~5 mmの厚みになるようにエアレス塗装し、硬化後塗装膜をポリエチレンシートから剥がし50 \times 50 mmの大きさに切断したものをショアー硬度計にて測定した。

注6. 衝撃試験は1.6 \times 70 \times 150 mmのサンドブラスト鋼板にエアレス塗装し、JIS K 5400 6.13B 法で試験した。試験の条件は半径6.35 \pm 0.03 mmの撃ち型と受け台の間に塗膜面を上向にして挟み質量1 kgの錘を50 cmの高さから落下した時に生ずる塗膜の変形にワレ、ハクリ等の損傷があるか否かを調べ、損傷が無い場合は更に損傷が生じるまで連続衝撃を行った。

第1頁の続き

⑬発明者	高橋	陽介	千葉県市原市辰巳台東4-4	喜辰寮
⑭発明者	山田	能生	大阪府和泉市青葉台37-3	
⑮発明者	西島	忠彦	奈良県桜井市桜井613-62	